

Rec'd PCT/PTO 19 JAN 2005

10/50/673
PCT/JP03/10082

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 1 7 8 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 3 1 7 8 1]

出 願 人
Applicant(s): 核燃料サイクル開発機構
株式会社コベルコ科研

REC'D 26 SEP 2003

WIPO PCT

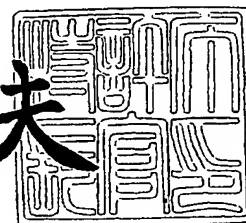
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 5 0 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0208002E

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル
開発機構 大洗工学センター内

【氏名】 大塚 智史

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル
開発機構 大洗工学センター内

【氏名】 鵜飼 重治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル
開発機構 大洗工学センター内

【氏名】 皆藤 威二

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 - 5 株式会社コベル
コ科研内

【氏名】 藤原 優行

【特許出願人】

【識別番号】 000224754

【氏名又は名称】 核燃料サイクル開発機構

【特許出願人】

【識別番号】 000130259

【氏名又は名称】 株式会社 コベルコ科研

【代理人】

【識別番号】 100067046
【弁理士】
【氏名又は名称】 尾股 行雄
【電話番号】 03-3543-0036

【選任した代理人】

【識別番号】 100096862
【弁理士】
【氏名又は名称】 清水 千春
【電話番号】 03-3543-0036

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008800
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粗大結晶粒組織を有する高温クリープ強度に優れたフェライト系酸化物分散強化型鋼の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末を混合して機械的合金化処理を行ない、熱間押出しにより固化した後、最終熱処理として AC_3 変態点以上への加熱保持とそれに続くフェライト形成臨界速度以下での除冷熱処理を施すことにより、質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたフェライト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法であって、機械的合金化処理に際して混合するTi成分の元素粉末として TiO_2 粉末を使用することを特徴とする粗大結晶粒組織を有する高温クリープ強度に優れたフェライト系酸化物分散強化型鋼の製造方法。

【請求項2】 元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末を混合して機械的合金化処理を行ない、熱間押出しにより固化した後、最終熱処理として AC_3 変態点以上への加熱保持とそれに続くフェライト形成臨界速度以下での除冷熱処理を施すことにより、質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたフェライト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法であって、鋼中の過剰酸素量（鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）が

$$0.67Ti - 2.7C + 0.45 > Ex.0 > 0.67Ti - 2.7C + 0.35$$

（式中、Ex.0：鋼中の過剰酸素量、質量%

Ti：鋼中のTi含有量、質量%

C：鋼中のC含有量、質量%）

となるように機械的合金化処理に際して混合する原料粉末として Fe_2O_3 粉末を追加的に添加することを特徴とする粗大結晶粒組織を有する高温クリープ強度に優れたフェライト系酸化物分散強化型鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、高温クリープ強度に優れたフェライト系酸化物分散強化型钢の製造方法に関し、さらに詳しくは、鋼中の過剰酸素量を調整して粗大結晶粒組織をもたらしことにより、優れた高温クリープ強度を付与することができるフェライト系酸化物分散強化型钢の製造方法に関するものである。

【0002】

本発明のフェライト系酸化物分散強化型钢は、特に高温での強度が求められる高速増殖炉燃料被覆管用材料、核融合炉第一壁材料、火力発電用材料等に好ましく利用できる。

【0003】**【従来の技術】**

優れた高温強度と耐中性子照射特性が要求される原子炉、特に高速炉の構成部材には、従来よりオーステナイト系ステンレス鋼が用いられてきたが、耐スエリング特性などの耐照射特性に限界がある。一方、フェライト系ステンレス鋼は耐照射特性に優れたものの、高温強度が低い欠点がある。

【0004】

そこで、耐照射特性と高温強度特性に優れた材料として、フェライト系鋼中に微細な酸化物粒子を分散させたフェライト系酸化物分散強化型钢が提案されている。またこのフェライト系酸化物分散強化型钢の強度を向上させるためには、鋼中にTiを添加して酸化物分散粒子をさらに微細分散化させることが有効であることも知られている。

【0005】

特に、フェライト系酸化物分散強化型钢の高温クリープ強度の改善には、粒界すべりを抑制するため結晶粒の大粒径化および等軸晶化を図ることが有効である。かような粗大結晶粒組織を得る方法として、AC₃変態点以上に加熱保持する焼ならし熱処理により十分な $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態量を確保して α 相から γ 相へ相変態させることによりオーステナイト化し、その後に、 γ 相から α 相へ相変態させてフェ

ライト組織が得られるように十分遅い速度、すなわちフェライト形成臨界速度以下で除冷する方法が提案されている（例えば特開平11-343526号公報参照）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、フェライト系酸化物分散強化型鋼にTiを添加した場合には、Tiがマトリックス中のCと結合して炭化物を形成する結果、マトリックス中のC濃度が低下し、焼ならし熱処理時に十分な $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態量が確保できないという問題がある。

【0007】

すなわち、上述したように、粗大結晶粒組織を得るためのフェライト系酸化物分散強化型鋼の熱処理は、 AC_3 変態点以上に加熱保持する焼ならし熱処理を施すことによって γ 相とした後、フェライト形成臨界速度以下で除冷するものであるが、Tiはマトリックス中の γ 相生成元素であるCと親和力が強いので、TiとCとが結合して炭化物を形成し、その結果マトリックス中のC濃度が低下すると、 AC_3 変態点以上で熱処理しても γ 相の単相とならず、未変態の α 相が残留する。そのため、 γ 相からフェライト形成臨界速度以下、例えば100℃/時間以下で除冷しても残留 α 相の存在により γ 相から変態した α 相は細粒組織となってしまう。かような細粒組織は、高温強度の改善には寄与しない。

【0008】

そこで本発明は、フェライト系酸化物分散強化型鋼にTiを添加した場合でも、TiとCとの結合を抑制してマトリックス中のC濃度を維持し熱処理時に十分な $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を確保することにより、高温クリープ強度の改善に有効な粗大化した結晶粒組織を有するフェライト系酸化物分散強化型鋼を製造できる方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末を混合して機械的合金化処理を行ない、熱間押出しにより固化した後、最終熱処理として AC_3 変

態点以上への加熱保持とそれに続くフェライト形成臨界速度以下での除冷熱処理を施すことにより、質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、Y₂O₃が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなるY₂O₃粒子を分散させたフェライト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法であって、機械的合金化処理に際して混合するTi成分の元素粉末としてTiO₂粉末を使用することを特徴とする粗大結晶粒組織を有する高温クリープ強度に優れたフェライト系酸化物分散強化型鋼の製造方法である。（なお、以下の本明細書中の記載において「%」はいずれも「質量%」を表すものとする。）

【0010】

上述したごとき本発明によれば、原料粉末として金属Ti粉末に代えて酸化物であるTiO₂粉末を使用することにより、TiがCと結合して炭化物を形成するのを予め阻止することができるため、マトリックス中のC濃度を低下させることがない。この結果、AC₃変態点以上での熱処理時に十分なα→γ変態が生じてγ単相とすることができ、さらにそれに続くフェライト形成臨界速度以下で除冷する熱処理を行うことにより粗大化結晶粒組織を有するα相を形成することができ、高温クリープ強度の向上をもたらすことができる。

【0011】

さらに本発明は、元素粉末または合金粉末とY₂O₃粉末を混合して機械的合金化処理を行ない、熱間押出しにより固化した後、最終熱処理としてAC₃変態点以上への加熱保持とそれに続くフェライト形成臨界速度以下での除冷熱処理を施すことにより、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、Y₂O₃が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなるY₂O₃粒子を分散させたフェライト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法であって、鋼中の過剰酸素量（鋼中の酸素量からY₂O₃中の酸素量を差し引いた値）が

$$0.67Ti - 2.7C + 0.45 > Ex.0 > 0.67Ti - 2.7C + 0.35$$

（式中、Ex.0：鋼中の過剰酸素量、質量%

Ti：鋼中のTi含有量、質量%

C: 鋼中のC含有量、質量%)

となるように機械的合金化処理に際して混合する原料粉末として Fe_2O_3 粉末を追加的に添加することを特徴とする粗大結晶粒組織を有する高温クリープ強度に優れたフェライト系酸化物分散強化型鋼の製造方法である。

【0012】

上述したごとき本発明によれば、原料粉末として不安定酸化物である Fe_2O_3 粉末を追加的に添加して鋼中の過剰酸素量を所定の範囲とすることにより、TiはCと結合して炭化物を形成せずに、過剰酸素と結合して酸化物を形成するため、マトリックス中のC濃度を低下させることがない。この結果、 AC_3 変態点以上での熱処理時に十分な $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が生じて γ 単相とすることができ、さらにそれに続くフェライト形成臨界速度以下で除冷する熱処理を行うことにより粗大化結晶粒組織を有する α 相を形成することができ、高温クリープ強度の向上をもたらすことができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に本発明のフェライト系酸化物分散強化型鋼の化学成分およびその限定理由について説明する。

【0014】

Crは、耐食性の確保に重要な元素であり、8.0%未満となると耐食性の悪化が著しくなる。また12.0%を超えると、靱性および延性の低下が懸念される。この理由から、Cr含有量は8.0~12.0%とする。

【0015】

Cの含有量は以下の理由から決定される。本発明は、一旦 AC_3 変態点以上の熱処理を施すことによる $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態とそれに続く除冷熱処理により、等軸かつ粗大な結晶粒組織を得るものである。すなわち、等方的かつ粗大な結晶粒組織を得るためには、熱処理により $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を生じさせることが不可欠である。

Cr含有量が8.0~12.0%の場合に、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を生じさせるためには、Cを0.05%以上含有させる必要がある。この $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態は1000~1150℃×0.5~1時間の熱処理により生じる。C含有量が高くなるほど炭化物

($M_{23}C_6$ 、 M_6C 等)の析出量が多くなり高温強度が高くなるが、0.25%より多量に含有すると加工性が悪くなる。この理由から、C含有量は0.05～0.25%とする。

【0016】

Wは、合金中に固溶し高温強度を向上させる重要な元素であり、0.1%以上添加する。W含有量を多くすれば、固溶強化作用、炭化物($M_{23}C_6$ 、 M_6C 等)析出強化作用、金属間化合物析出強化作用により、クリープ破断強度が向上するが、4.0%を超えると δ フェライト量が多くなり、かえって強度も低下する。この理由から、W含有量は0.1～4.0%とする。

【0017】

Tiは、 Y_2O_3 の分散強化に重要な役割を果たし、 Y_2O_3 と反応して $Y_2Ti_2O_7$ または Y_2TiO_5 という複合酸化物を形成して、酸化物粒子を微細化させる働きがある。この作用はTi含有量が1.0%を超えると飽和する傾向があり、0.1%未満では微細化作用が小さい。この理由から、Ti含有量は0.1～1.0%とする。

【0018】

Y_2O_3 は、分散強化により高温強度を向上させる重要な添加物である。この含有量が0.1%未満の場合には、分散強化の効果が小さく強度が低い。一方、0.5%を超えて含有すると、硬化が著しく加工性に問題が生じる。この理由から、 Y_2O_3 の含有量は0.1～0.5%とする。

【0019】

本発明によるフェライト系酸化物分散強化型鋼の製造方法は、金属元素粉末または合金粉末さらには酸化物粉末といった原料粉末を目標組成となるように調合し、いわゆる機械的合金化処理(メカニカルアロイング)によって合金化する。この合金化粉末を押出用カプセルに充填した後、脱気、密封して熱間押出しを行って固化し、例えば押出棒材とする。

【0020】

得られた熱間押出棒材は、最終熱処理として、 AC_3 変態点以上での加熱保持とそれに続くフェライト形成臨界速度以下での除冷熱処理を施す。除冷熱処理は

通常は炉内で徐々に冷却する炉冷熱処理とすることができ、フェライト形成臨界速度以下の冷却速度は、一般的には $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以下、好ましくは $50^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以下とすることができる。

本発明のフェライト系酸化物分散強化型鋼の場合、 AC_3 変態点は約 $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 程度であり、 C 量が 0.13% の場合には AC_3 変態点は約 950°C である。

【0021】

本発明においては、鋼中の Ti が C と結合して炭化物を形成し、マトリックス中の C 濃度が低下しないようにする手段として、機械的合金化処理に際して混合する原料粉末として、金属 Ti 粉末に代えて TiO_2 粉末を使用する方法が採用できる。この場合、 TiO_2 は Ti のように C と結合することではなく、その結果、マトリックス中の C 濃度の低下を抑制することができる。 TiO_2 粉末の混合量は、 Ti 含有量として $0.1 \sim 1.0\%$ の範囲内となるようにすればよい。

【0022】

さらに本発明においては、鋼中の Ti が C と結合して炭化物を形成し、マトリックス中の C 濃度が低下しないようにする手段として、機械的合金化処理に際して混合する原料粉末として、不安定酸化物である Fe_2O_3 粉末を追加的に混合して鋼中の過剰酸素量を増加させる方法も採用することができる。この場合、 Ti は Fe_2O_3 由来の鋼中の過剰酸素と結合して酸化物を形成し、 C と結合して炭化物を形成することがないから、マトリックス中の C 濃度の低下を抑制することができる。

【0023】

Fe_2O_3 粉末の混合量は、鋼中の過剰酸素量が

$$0.67\text{Ti} - 2.7\text{C} + 0.45 > \text{Ex.0} > 0.67\text{Ti} - 2.7\text{C} + 0.35$$

(式中、 Ex.0 : 鋼中の過剰酸素量 (%))

Ti : 鋼中の Ti 含有量 (%)

C : 鋼中の C 含有量 (%)

となるようにする。かような過剰酸素量の上限および下限の設定理由を以下に説明する。

【0024】

表1は、フェライト系酸化物分散強化型鋼試作材の目標組成と成分の特徴をまとめて示している。

【0025】

【表1】

試作材番号	目 標 組 成	成 分 の 特 徴
MM13	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基 本 組 成
T14	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基 本 組 成
T3	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃ -0.17Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ 添加
T4	0.13C-9Cr-2W-0.50Ti-0.35Y ₂ O ₃	Ti 増 加
T5	0.13C-9Cr-2W-0.50Ti-0.35Y ₂ O ₃ -0.33Fe ₂ O ₃	Ti 増 加 Fe ₂ O ₃ 添加
T6	0.13C-9Cr-2W-0.125TiO ₂ -0.35Y ₂ O ₃	TiO ₂ 添加 TiO ₂ /Y ₂ O ₃ =1/1
T7	0.13C-9Cr-2W-0.25TiO ₂ -0.35Y ₂ O ₃	TiO ₂ 添加 TiO ₂ /Y ₂ O ₃ =2/1

【0026】

各試作材とも、元素粉末あるいは合金粉末と酸化物粉末を目標組成に調合し、高エネルギーアトライター中に装入後、99.99%のAr雰囲気中で攪拌して機械的合金化処理を行った。アトライターの回転数は約220rpm、攪拌時間は約48hrとした。得られた合金化粉末を軟鋼製カプセルに充填後、高温真空脱気して約1150～1200℃、7～8:1の押出比で熱間押出しを行い、熱間押出棒材を得た。

【0027】

表1中、試作材MM13とT14が基本組成であり、T3はT14の組成にFe₂O₃を添加することにより過剰酸素量を増加させた試料、T4はTi添加量を増加させた試料、T5はTi添加量を増加させるとともにFe₂O₃を添加して過剰酸素量を増加させた試料、T6とT7はT14の組成におけるTiを化学的に安定な酸化物(TiO₂)の形態でそれぞれ0.125Ti、0.25Ti

添加して過剰酸素量を増加させた試料である。

【 0 0 2 8 】

上記で得られた各試作材（熱間押出棒材）の成分分析結果を表 2 にまとめて示す。

ここで、過剰酸素量とは、化学成分の分析結果における試作材中の酸素量から分散酸化物（ $Y_2 O_3$ ）中の酸素量を差し引いた値である。

【 0 0 2 9 】

【表 2】

区別	化学成分 (wt%)													
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	Y	O	N	Ar	
基本組成 目標範圍	0.11 ~ 0.15	<0.20	<0.20	<0.02	<0.02	<0.20	8.5 ~ 9.5	1.8 ~ 2.2	0.18 ~ 0.22	0.26 ~ 0.29	0.15 ~ 0.25	<0.07	<0.007	
	目標値	0.13	—	—	—	—	9.00	2.00	0.20	0.275	0.20	—	—	
MM 1 3	0.14	<0.005	<0.01	0.001	0.003	0.01	8.82	1.94	0.20	0.27	0.21	0.0093	0.005	
T 1 4	0.14	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.04	8.80	1.96	0.21	0.26	0.18	0.013	0.005	
T 3	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.75	1.93	0.21	0.27	0.22	0.012	0.005	
T 4	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.72	1.93	0.46	0.27	0.18	0.009	0.005	
T 5	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.75	1.93	0.46	0.27	0.24	0.011	0.005	
T 6	0.14	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.54	1.87	0.09	0.27	0.24	0.011	0.005	
T 7	0.14	<0.005	<0.01	0.003	0.003	0.01	8.50	1.90	0.14	0.27	0.29	0.014	0.006	
												Y ₂ O ₃	TiO ₂	Ex. 0
												0.343	—	0.137
												0.330	—	0.110
												0.343	—	0.147
												0.343	—	0.107
												0.343	—	0.167
												0.343	0.150	0.167
												0.343	0.234	0.217

【0030】

これらの試作材について、最終熱処理として、焼ならし熱処理 (AC_3 変態点以上での加熱保持: $1050^{\circ}C \times 1\text{ hr}$) とそれに続く炉冷熱処理 (フェライト形成臨界速度以下での除冷熱処理: $37^{\circ}C/h\text{ r}$ の速度で $1050^{\circ}C$ から $600^{\circ}C$ まで除冷) を施した。

【0031】

熱処理後の各試作材の金相組織の光学顕微鏡写真を図1 (T14、MM13、T3、T4) と図2 (T5、T6、T7) に示す。これらを観察してわかるように、炉冷熱処理により結晶粒が十分成長している試料と成長していない試料がある。結晶粒成長が生じているT3、T6、T7は、基本組成に Fe_2O_3 を添加した試料 (T3)、およびTiに代えて TiO_2 を添加した試料 (T6、T7) である。これらの試料においては、鋼中のTiと化学結合する過剰酸素量が十分に存在するため (T3)、あるいはTiでなく TiO_2 として存在するため (T6、T7)、炭化物 TiC の形成によるマトリックス中のC濃度の減少を抑えられる結果、熱処理時における $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態、その後の炉冷熱処理での結晶粒成長が効果的に生じると考えられる。

【0032】

一方、結晶粒成長の少ないT4とT5は、基本組成よりTi添加量を増量させた試料 (T4)、および Fe_2O_3 を添加しているがTi添加量も増量させた試料 (T5) である。これらの試料においては、多量のTiがCと化学結合して炭化物を形成するためマトリックス中のC濃度が極度に減少してしまうか (T4)、あるいは Fe_2O_3 を添加しても多量のTiとCとの化学結合を阻止するほどに十分な過剰酸素量が存在していない (T5) と考えられる。

【0033】

なお、MM13とT14はいずれも基本組成であり組成的には同等のものであるが、MM13 (過剰酸素量: 0.137%) は結晶粒が成長しており、T14 (過剰酸素量: 0.110%) は結晶粒成長が少なくなっている。この理由は、組成が同じであっても機械的合金化処理やその後の熱処理等の過程で、鋼中に混入する酸素量が微妙に相違し、MM13は鋼中のTiと化学結合するに十分な過剰酸素量が存在したためと考えられる。

【0034】

図3のグラフは、各試作材のTi含有量と過剰酸素量との関係を示している。このグラフから、 $E_{x.O} > 0.61 T_i$ [$E_{x.O}$: 過剰酸素量(%)、 T_i : 鋼中のTi含有量(%)] の関係を満たしている試作材MM13、T3、T6、T7については、炉冷熱処理により結晶粒の粗大化が生じていることがわかる。

【0035】

以上の結果はすべて鋼中の炭素量が約0.13%の場合の結果である。上記の $E_{x.O} > 0.61 T_i$ をモル量に単位換算すると

$$E_{x.O'} (\text{mol/g}) > 1.86 T_i' \div 2 T_i' (\text{mol/g})$$

となり、鋼中のすべてのTiがTiO₂を形成できるだけの過剰酸素量が存在した場合(マトリックス中の残存C量が0.13%以上の場合)には、結晶粒の粗大化が生じると考えられる。

【0036】

上述の結果から、本発明のフェライト系酸化物分散強化型鋼では、TiO₂ およびTiCの形成を考慮したマトリックス中の残存C量が0.13% (1.08×10^{-4} mol/g) 以上であれば、熱処理時に十分な $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が生じて炉冷熱処理により結晶粒の粗大化が生じると考えられる。TiO₂ およびTiCの形成を考慮したマトリックス中の残存C量(C'_r mol/g)は次式のように表わされる。

【0037】

$$C'_r = C' - (T_i' - 0.5 E_{x.O'})$$

ここで、 C'_r (mol/g): TiO₂ およびTiCの形成を考慮したマトリックス中の残存C量

C' (mol/g): 鋼中のTi含有量

T_i' (mol/g): 鋼中のC含有量

$E_{x.O'}$ (mol/g): 鋼中の過剰酸素量

である。

【0038】

よって、結晶粒粗大化の条件式は下式となる。

$$C' - r = C' - (Ti' - 0.5 Ex. O') \geq 1.08 \times 10^{-4}$$

単位を mol/g から % に変換して整理すると上式は

$$Ex. O > 0.67 Ti - 2.7 C + 0.35$$

となる。

【0039】

過剰酸素は金属 Ti、Y₂O₃ と結合して微細な複合酸化物を形成するとともに、マトリックス中の C と Ti の結合を抑制して、マトリックス中に十分な C 量を確保する重要な元素である。しかし、 $0.67 Ti - 2.7 C + 0.45$ 以上の過剰酸素は、分散粒子の微細高密度化を著しく阻害する。また、過剰な酸素の混入は靱性の著しい低下を引き起こすとともに、少量の Si、Mn 等と介在物を形成しやすくなるため、過剰酸素量の上限値を $0.67 Ti - 2.7 C + 0.45$ とする。

【0040】

図4のグラフは、上述した結晶粒粗大化の条件式の上限と下限の範囲を斜線部分で表し、各試作材の実測値をプロットしたものである。条件式は C 量を 0.13% として計算しているが、結晶粒が成長した試作材 MM13、T3、T6、T7 はすべて斜線範囲内に位置し、結晶粒が成長しなかった試作材 T14、T5、T4 はすべて斜線範囲外に位置しており、この条件式が妥当であることを示している。なお、図4のグラフ中で試作材番号が記されていないプロットについても、斜線範囲内に位置する試作材では結晶粒の粗大化が生じており、斜線範囲外に位置するものでは結晶粒の粗大化が生じていないことが確認されている。

【0041】

以上詳述した理由により、本発明において、機械的合金化処理に際して混合する原料粉末として Fe₂O₃ 粉末を追加的に混合して鋼中の過剰酸素量を増加させ場合には、鋼中の過剰酸素量が結晶粗大化の条件式

$$0.67 Ti - 2.7 C + 0.45 > Ex. O > 0.67 Ti - 2.7 C + 0.35$$

となるように Fe₂O₃ 粉末を添加する。

【0042】

【試験例】**〈高温クリープ破断試験〉**

試作材 T3 と T7 に対して、本発明による熱処理、すなわち、焼ならし熱処理（ AC_3 変態点以上での加熱保持： $1050^{\circ}C \times 1hr$ ）とそれに続く炉冷熱処理（フェライト形成臨界速度以下での除冷熱処理： $37^{\circ}C/hr$ の速度で $1050^{\circ}C$ から $600^{\circ}C$ まで除冷）を施して、結晶粒を粗大化させた試料（T3（FC 材）、T7（FC 材））を準備した。

【0043】

これとは別に、試作材 T14、T3、T7 に対して、焼ならし熱処理（ $1050^{\circ}C \times 1hr$ ・空冷（AC））とそれに続く焼戻し熱処理（ $780^{\circ}C \times 1hr$ ・空冷（AC））を施して、結晶粒が微細となっている試料（T14（NT 材）、T3（NT 材）、T7（NT 材））を準備した。

【0044】

これらの試料について、試験温度 $700^{\circ}C$ で単軸クリープ破断試験を行った結果を図5のグラフに示す。 Fe_2O_3 粉末を追加的に混合して過剰酸素量を増加させるとともに、炉冷熱処理で結晶粒を粗大化させた T3（FC 材）と、金属 Ti 粉末に代えて TiO_2 を粉末を使用するとともに、炉冷熱処理で結晶粒を増大させた T7（FC 材）が、その他の試作材に比べて高温クリープ強度が向上していることが図5のグラフからわかる。

【0045】**【発明の効果】**

以上説明したところからわかるように本発明によれば、フェライト系酸化物分散強化型鋼に Ti を添加した場合でも、Ti と C との結合を抑制してマトリックス中の C 濃度を維持し熱処理時に十分な $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を確保することができ、これにより粗大化した結晶粒を生成できる結果、優れた高温クリープ強度を有するフェライト系酸化物分散強化型鋼を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 試作材 T14、MM13、T3、T4 の光学顕微鏡金相写真。

【図2】 試作材 T5、T6、T7 の光学顕微鏡金相写真。

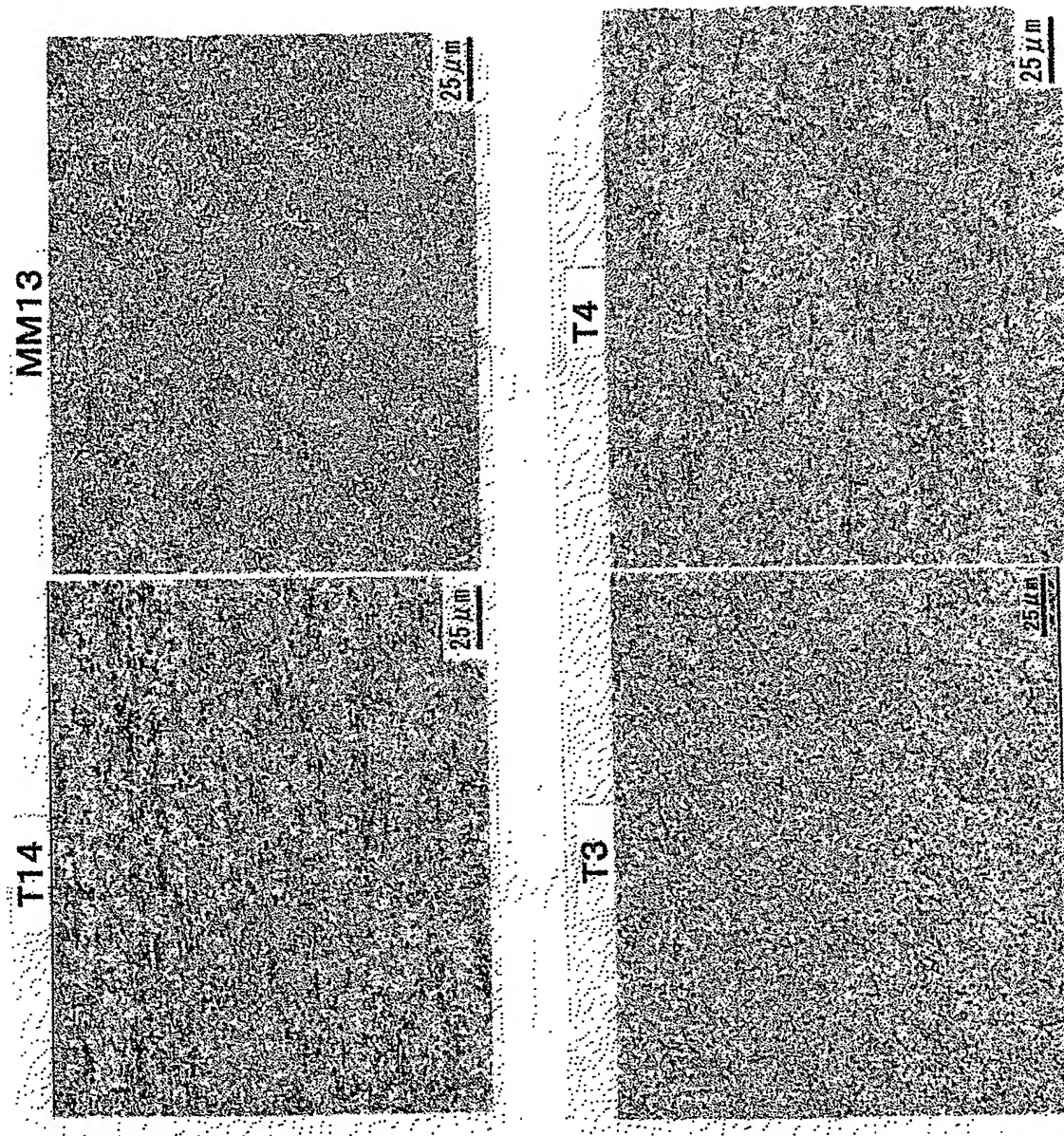
【図3】 各試作材のTi含有量と過剰酸素量（Ex. O）との関係を示すグラフ。

【図4】 図3のグラフに結晶粗大化の条件式を満たす領域を斜線部分で示したグラフ。

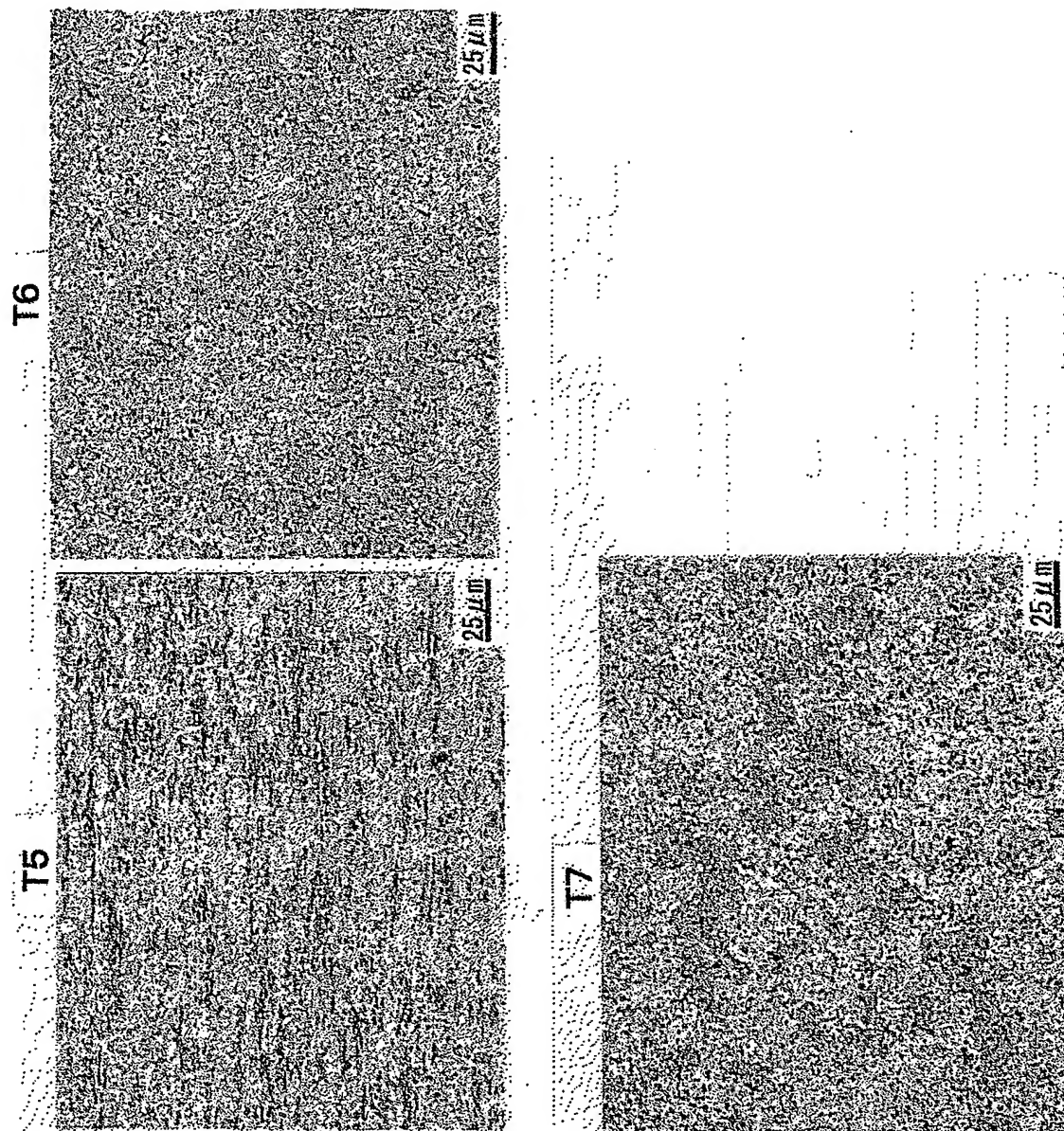
【図5】 試作材T14、T3、T7の700℃における高温クリープ破断試験を示すグラフ。

【書類名】 図面

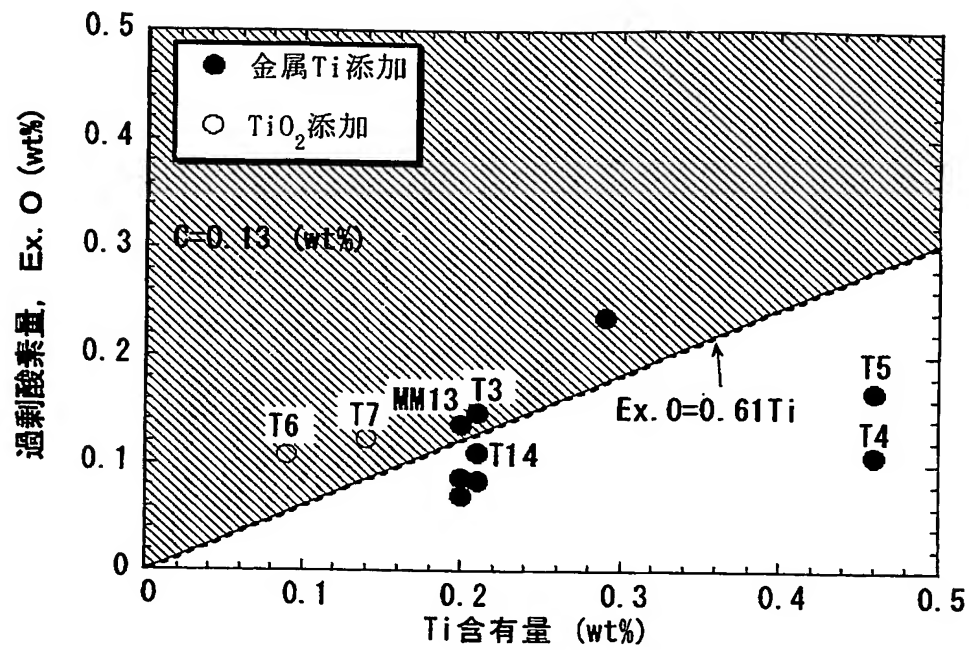
【図 1】



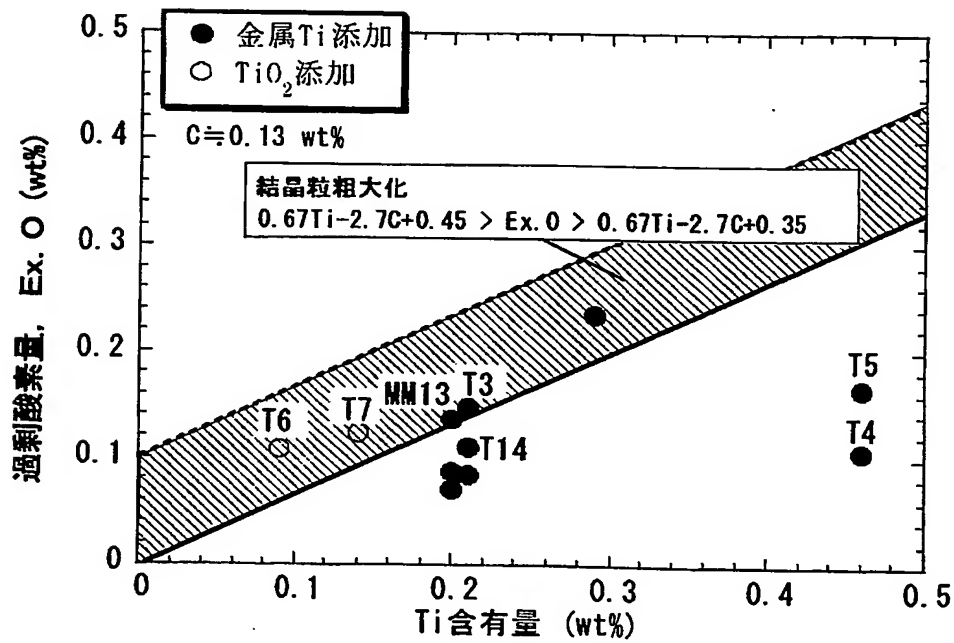
【図 2】



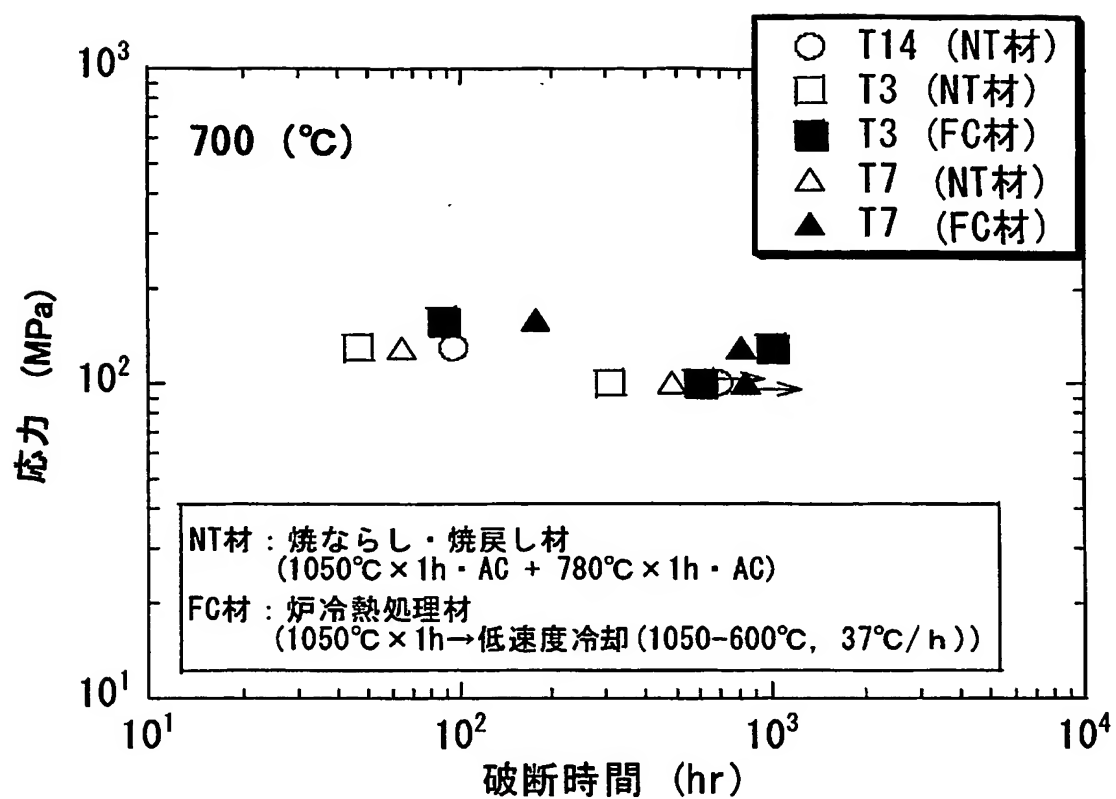
【図3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フェライト系酸化物分散強化型鋼にTiを添加した場合でも、TiとCとの結合を抑制してマトリックス中のC濃度を維持し熱処理時に十分な $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を確保することにより、高温クリープ強度の改善に有効な粗大化かつ等軸化した結晶粒組織を有するフェライト系酸化物分散強化型鋼を製造できる方法を提供する。

【解決手段】 元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末を混合して機械的合金化処理を行ない、熱間押出しにより固化した後、最終熱処理として AC_3 変態点以上への加熱保持とそれに続くフェライト形成臨界速度以下での除冷熱処理を施すことにより、質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたフェライト系酸化物分散強化型鋼を製造するに際して、機械的合金化処理で混合するTi成分の元素粉末として TiO_2 粉末を使用するか、あるいは、 Fe_2O_3 粉末を追加的に添加することにより、TiとCとの結合を抑制してマトリックス中のC濃度が低下しないようにする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-231781
受付番号	50201183287
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成14年 8月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月 8日
-------	-------------

次頁無



特願 2002-231781

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000224754]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区赤坂1丁目9番13号

氏 名

動力炉・核燃料開発事業団

2. 変更年月日

1998年10月 6日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

茨城県那珂郡東海村村松4番地49

氏 名

核燃料サイクル開発機構

特願 2002-231781

出願人履歴情報

識別番号

[000130259]

1. 変更年月日

1995年 8月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

神戸市中央区磯上通二丁目2番21号

氏 名

株式会社コベルコ科研

2. 変更年月日

1999年 7月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通1丁目5番1号

氏 名

株式会社コベルコ科研

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.